

PCT/JP03/16744

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

25.12.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年12月27日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-381217
[ST. 10/C]: [JP2002-381217]

REC'D 19 FEB 2004

WIPO

PCT

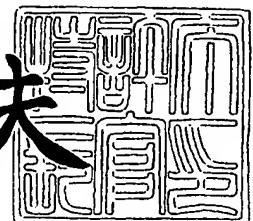
出 願 人
Applicant(s): 呉羽化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P05971

【提出日】 平成14年12月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 69/44

【発明の名称】 ポリエステルアミド共重合体、その成形物およびその製造方法

【請求項の数】 13

【発明者】

 【住所又は居所】 福島県いわき市錦町落合 1 6 番地 呉羽化学工業株式会社 錦総合研究所内

 【氏名】 佐藤 浩幸

【発明者】

 【住所又は居所】 福島県いわき市錦町落合 1 6 番地 呉羽化学工業株式会社 錦総合研究所内

 【氏名】 渡邊 隆宏

【特許出願人】

 【識別番号】 000001100

 【氏名又は名称】 呉羽化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100077757

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 猿渡 章雄

【選任した代理人】

 【識別番号】 100078765

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 波多野 久

【選任した代理人】

【識別番号】 100078802

【弁理士】

【氏名又は名称】 関口 俊三

【選任した代理人】

【識別番号】 100122253

【弁理士】

【氏名又は名称】 古川 潤一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 070461

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリエステルアミド共重合体、その成形物およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 脂肪族ポリアミド (A) と脂肪族ポリエステル (B) との共重合体からなり、重量平均分子量が 4 万以上且つ分子量 1 万以下の成分量が 10 重量%以下であるポリエステルアミド共重合体。

【請求項 2】 結晶融点が 100℃以上である請求項 1 に記載のポリエステルアミド共重合体。

【請求項 3】 脂肪族ポリアミド (C) と、脂肪族ポリエステル (B) のモノマーとの熔融共重合により得られた請求項 1 または 2 に記載のポリエステルアミド共重合体。

【請求項 4】 脂肪族ポリアミド (C) がポリアミド 6 である請求項 3 に記載のポリエステルアミド共重合体。

【請求項 5】 脂肪族ポリエステル (B) のモノマーが、脂肪族ジカルボン酸または脂肪族ジカルボン酸エステル (D)、脂肪族ジオール (E) および環状脂肪族エステル (F) からなる群より選ばれた少なくとも二種である請求項 3 または 4 に記載のポリエステルアミド共重合体。

【請求項 6】 脂肪族ポリエステル (B) のモノマーが、脂肪族ジカルボン酸または脂肪族ジカルボン酸エステル (D) と脂肪族ジオール (E) の組み合わせからなる請求項 5 に記載のポリエステルアミド共重合体。

【請求項 7】 請求項 1～6 のいずれかに記載のポリエステルアミド共重合体の成形物。

【請求項 8】 モノフィラメント繊維、マルチフィラメント繊維、シート、フィルムおよび射出成形容器のいずれかである請求項 7 に記載の成形物。

【請求項 9】 脂肪族ポリアミド (C) と脂肪族ポリエステル (B) のモノマーの混合物を、(1) 触媒の存在下、100～150℃での水またはアルコールを含む低分子量成分を留出させながら反応を行い、混合物をほぼ均一な状態にする第 1 工程、(2) 150～300℃において混合物を均一熔融状態としながら重合反応を行う第 2 工程、および (3) 減圧下、150～300℃でのオリゴ

マー除去および高重合化反応を行う第3工程、に逐次付すことを特徴とする、ポリエステルアミド共重合体の製造方法。

【請求項10】 一旦工程(3)を経て得られた固形ポリマーを再度減圧下、その融点～融点+150℃の温度域の溶融状態でのオリゴマー除去および重合工程に付す請求項9に記載のポリエステルアミド共重合体の製造方法。

【請求項11】 脂肪族ポリアミド(C)がポリアミド6である請求項9または10に記載のポリエステルアミド共重合体の製造方法。

【請求項12】 脂肪族ポリエステル(B)のモノマーが、脂肪族ジカルボン酸または脂肪族ジカルボン酸エステル(D)、脂肪族ジオール(E)および環状脂肪族エステル(F)からなる群より選ばれた少なくとも二種である請求項9～11のいずれかに記載のポリエステルアミド共重合体の製造方法。

【請求項13】 脂肪族ポリエステル(B)のモノマーが、脂肪族ジカルボン酸または脂肪族ジカルボン酸エステル(D)と脂肪族ジオール(E)の組み合わせからなる請求項12に記載のポリエステルアミド共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、生分解性を有し、且つ高強度・高耐熱性・柔軟性・成形加工性に優れたポリエステルアミド共重合体及びその製造方法に関するものである。高強度及び生分解性を有する本発明のポリエステルアミド共重合体は、繊維としては、釣糸、魚網、農業用ネットに好適である。また高強度、高耐熱性及び生分解性を有する本発明のポリエステルアミド共重合体は、インフレーション延伸法などによりフィルム成形加工性に優れ、食品などの各種物品の包装材料、ラップフィルムなどとして好適である。

【0002】

【従来の技術】

最近プラスチックの廃棄物処理問題が深刻化している。そこで、環境に対する配慮から、特に自然界における「非蓄積性」を特徴とする生分解性プラスチックの開発ならびに使用拡大が重大な関心事となっている。

【0003】

現在までに開発された生分解性プラスチックとしては、代表的なものとして、ポリ乳酸系樹脂、ポリブチルサクシネート、ポリカプラクトンなどの脂肪族ポリエステル系樹脂があるが、これら生分解性プラスチックには、共通する欠点として、①耐熱性が低いこと、②強度が低いこと、③生分解性の制御が難しいことなどが挙げられ、必ずしも十分な用途ならびに使用の拡大が達成されていない。そこで、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアミドなどの耐熱性および強度の優れるエンジニアリングプラスチックに共重合等により生分解性を付与して、主として①、②の欠点を改善しようとする試みがなされている。なかでも、脂肪族ポリアミドは、強度的に優れるだけでなく、生体内にも多く存在するアミド結合を有するため、これと従来よりも知られている生分解性プラスチックの代表である脂肪族ポリエステルとの共重合により、上記①～③の欠点を改善した生分解性プラスチックとしてのポリエステルアミド共重合体を与えることが期待されている。現在までに知られているポリエステルアミド共重合体の製造のための重合方法は、以下のように大きく3種に分類される。

【0004】

モノマー (M/M) 法 (重合方法-1) :

原料に全てモノマーを用い、重合反応によりポリエステルアミド共重合体を合成する方法である (例えば特開平7-102061号公報)。この方法は、古くから知られているが、生分解性を十分に発現させる場合にはモノマーが特定の高価な環状化合物に限定されたり、十分に耐熱性、高強度を発現できなかったりする問題点がある。

【0005】

ポリマー (P/P) 法 (重合方法-2) :

アミド成分とエステル成分の原料として、ともに高分子量ポリマーまたは低分子量オリゴマーを用いる方法である (例えば特開平7-157557号公報)。この方法は、製造するポリエステルアミド共重合体が高価になったり、生成する共重合体の分子量が低く、その分子量を増大させるために、第3成分を使用するなどが必要になり、更に操作が複雑になると同時にますますポリマーが高価にな

る。

【0006】

ポリマー／モノマー（P／M）法（重合方法－3）：

脂肪族ポリアミドと脂肪族ポリエステルの方の成分の原料はモノマーを使用し、他方の原料は高分子量ポリマーまたは低分子量オリゴマーを用いる方法である。例えばポリアミドとラクトン化合物とを原料とする方法（特開平4-36320号公報）が知られているが、特殊なモノマーを使用するため経済的でないという点に加えて、モノマーの作用するエステル交換時にポリマーの解重合等も促進されるため、得られるポリエステルアミド共重合体の分子量の十分な増大が得られず、強度的にも未だ不満足なものであった。例えば得られたポリエステルアミド共重合体を成形フィルムの引張強度として、 $320 \sim 400 \text{ kg/cm}^2$ （約 $30 \sim 40 \text{ MPa}$ ）が報告されている。また、共重合体とともに生成していると解されるポリエステル（ポリラクトン）は、クロロホルム可溶分として製品ポリエステルアミド共重合体から分離されており、製品収率的にも未だ不満足である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来技術に鑑み、安価で、実用的に優れた耐熱性、機械強度等の物性を有するとともに、生分解性を有するポリエステルアミド共重合体、およびその製造方法を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らの研究によれば、いずれの重合方法によるにせよ、製品ポリエステルアミド共重合体の耐熱性、機械強度等の物性の発現には、分子量特性、特に高い重合平均分子量と低分子量成分（分子量1万以下）の低減が、極めて重要であること、ならびにそのようなポリエステルアミド共重合体の製造のためには、上記したポリマー／モノマー（P／M）法（重合方法－3）において、原料として、適切なポリマーとモノマーの選択を行い、且つ厳密に制御した条件下で重合を進めることが極めて有効であることが見出された。

【0009】

本発明のポリエステルアミド共重合体は、上述の知見に基づき、より詳しくは、脂肪族ポリアミド（A）と脂肪族ポリエステル（B）との共重合体からなり、重量平均分子量が4万以上且つ分子量1万以下の成分量が10重量%以下であるポリエステルアミド共重合体を特徴とするものである。重量平均分子量が5万以上であることが、特に好ましい。

【0010】

また本発明のポリエステルアミド共重合体の製造方法は、脂肪族ポリアミド（C）と脂肪族ポリエステル（B）のモノマーの混合物を、（1）触媒の存在下、100～150℃での水またはアルコールを含む低分子量成分を留出させながら反応を行い混合物をほぼ均一な状態にする第1工程、（2）150～300℃において混合物を均一熔融状態としながら重合反応を行う第2工程、および（3）減圧下、150～300℃でのオリゴマー除去および高重合化反応を行う第3工程に逐次付すことを特徴とするものである。本発明のポリエステルアミド共重合体の製造方法で特に重要なのは、工程（1）で100～150℃という比較的低温で第一段エステル化に伴う水またはアルコール分を留出させながら反応を行って混合物をほぼ均一な状態にし、工程（2）で均一熔融状態となるまで重合を進め、その後工程（3）で減圧下にオリゴマー（分子量1万以下の成分）を除去し、更に重合を進めるという工程結合により、生成ポリエステルアミド共重合体の解重合を抑制しつつ高重合度化し且つ強度等の物性に多大な悪影響を与えるオリゴマーの効果的な除去を可能にすることである。一旦生成したポリエステルアミド共重合体を、減圧下、その融点～融点+150℃の温度域の熔融状態での加熱によるオリゴマー除去および重合工程に付すことも、更なるオリゴマーの除去および生成ポリエステルアミド共重合体の高分子量化の観点で有効である。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のポリエステルアミド共重合体を、その製造方法における工程に従って、順次説明する。

【0012】

1. 原料

(脂肪族ポリアミド (C))

本発明のポリエステルアミド共重合体の製造方法において用いる原料の第1は、脂肪族ポリアミド (C) である。この脂肪族ポリアミド (C) は、製品ポリエステルアミド共重合体を構成する脂肪族ポリアミド (A) と実質的に同一モノマーからなるものであるが、本発明の重合工程において、後記する脂肪族ポリエステル (B) のモノマーによるエステルアミド交換反応を受けるため、製品ポリエステルアミド共重合体中の脂肪族ポリアミド (A) のブロック単位よりは大きな分子量を有する。

【0013】

具体的には、脂肪族ポリアミド (C) としては、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンとの重縮合体、ラクタム類の開環重合体が用いられ、より具体的には、ポリアミド6 (ナイロン6)、ポリアミド6, 6 (ナイロン6, 6)、ポリアミド12 (ナイロン12)、ポリアミド6, 10 (ナイロン6, 10) あるいはこれらの共重合体または2種類以上の混合物 (ブレンド物) が用いられる。中でも製品ポリエステルアミド共重合体の強度特性と生分解性の調和を得るためには、ポリアミド、6、ポリアミド6, 6あるいは、これらの共重合体が好ましく、特にポリアミド6 (ナイロン6) が好ましい。原料としての脂肪族ポリアミド (C) は、数平均分子量が500~100,000、特に10,000~50,000の範囲であることが好ましい。数平均分子量が500未満であると、生成するポリエステルアミドの高分子量化が起こりにくく、また100,000を超えると重合反応に長時間を必要とし、特に第1工程および第2工程において高温が必要になり、最終生成物として、高分子量、高融点のポリエステルアミドが得られにくくなる。

【0014】

(脂肪族ポリエステル (B) のモノマー)

本発明のポリエステルアミド共重合体の製造方法において用いる原料の第2は、製品ポリエステルアミド共重合体中に含まれる脂肪族ポリエステル (B) を構成するモノマーであり、好ましくは、脂肪族ジカルボン酸または脂肪族ジカルボ

ン酸エステル (D)、脂肪族ジオール (E) および環状脂肪族エステル (F) からなる群より選ばれた少なくとも二種が用いられる。

【0015】

脂肪族ジカルボン酸 (D) の具体例としては、アジピン酸、コハク酸、シユウ酸等あるいはこれらのエステル等が挙げられ、なかでも、高強度と生分解性を兼ね備えたポリエステルアミドを与え易く、且つ、工業的に安価に入手し易いことから、アジピン酸が好ましく用いられる。

【0016】

脂肪族ジオール (E) の具体例としては、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール等が挙げられるが、なかでも、高強度と生分解性を兼ね備えたポリエステルアミドを与え易く、且つ、工業的に安価に入手し易いことから、1, 4-ブタンジオールが好ましく用いられる。

【0017】

環状脂肪族エステル (F) としては、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 γ -カプロラクトン、 δ -カプロラクトンなどのラクトン類が用いられる。

【0018】

環状脂肪族エステル (F) を用いる場合は、特開平4-36320号公報に記載されるように、他のモノマー、脂肪族ジカルボン酸もしくは脂肪族ジカルボン酸エステル (D) あるいは脂肪族ジオール (E) を用いなくてもポリエステルアミド共重合体を製造可能であるが、環状脂肪族エステル (F) のみを、脂肪族ポリエステル (B) のモノマーとして用いることは、通常、環状脂肪族エステル (F) の開環重合反応が早いため、その単独重合体である脂肪族ポリエステルが生成し、目的とするポリエステルアミドの生成反応が、ポリエステルとポリアミドとのポリマー間でのエステル/アミド交換反応になり、高分子量体が得られにくくなる。従って、環状脂肪族エステル (F) を用いる場合にも、他のモノマーを併用することが好ましい。より好ましくは、脂肪族ジカルボン酸または脂肪族ジカルボン酸エステル (D) と脂肪族ジオール (E)、あるいはこれらとエステル換算で全モノマーの50モル%以下の環状脂肪族エステル (F) との併用系が好

ましい。

【0019】

脂肪族ジカルボン酸または脂肪族ジカルボン酸エステル (D) と脂肪族ジオール (E) との量比は、脂肪族ジカルボン酸または脂肪族ジカルボン酸エステル (D) 1 モルに対して脂肪族ジオール (E) 1 モル超過であればよい。特に、脂肪族ジオール (E) は、工程 (1) と (2) において反応物が均一な状態になるように、脂肪族ジカルボン酸または脂肪族ジカルボン酸エステル (D) に対し過剰モル用いることが好ましく、1 : 1.1 ~ 1 : 10 のモル比で用いることが更に好ましい。1.1 モルより少ないと高分子量体のポリエステルアミドが得られにくく、また 10 を超えると、過剰に用いた脂肪族ジオール (E) を留去するのに長時間を要したり、ポリエステルアミドの融点が低くなる。また、これら脂肪族ポリエステル (B) のモノマーと、脂肪族ポリアミド (C) とは、エステル/アミドのモル比が原料混合物中で 5/95 ~ 50/50 の範囲となるような量で用いることが好ましい。エステル/アミドのモル比が 5/95 より小さいと生分解性が発現しにくく、50/50 を超えると、機械的強度が発現しにくくなる。

【0020】

2. 触媒

本発明のポリエステルアミド共重合体の製造方法の工程 (1) は、触媒の存在下、エステルモノマーのエステル化に伴って発生する水またはアルコールを含む低分子量成分を留出する工程である。触媒は、本工程 (1) におけるエステル化および引き続くエステル-アミド交換反応を促進するために使用するものであり、重縮合反応や開環重合反応によるポリエステルの製造に通常使用される触媒あるいはエステル交換反応およびエステル-アミドの交換反応に使用される触媒を用いることができる。上記触媒としては特に限定されず、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、亜鉛、アルミニウム、チタン、コバルト、ゲルマニウム、タングステン、スズ、鉛、アンチモン、ヒ素、セリウム、ホウ素、カドミウム、マンガン、ジルコニウムなどの金属、これら金属を含む有機金属化合物、これら金属の有機塩、これら金属の金属アルコキシド、これら金属の金属酸化物などが挙げられる。

。これら触媒は、水和物の形態でもよい。また、これら触媒は単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0021】

特に好ましい触媒は、テトラブチルチタン、酸化カルシウム、酸化亜鉛、ステアリン酸亜鉛、安息香酸亜鉛、塩化第一スズ、塩化第二スズ、ジアシル第一スズ、テトラアシル第二スズ、ジブチルスズオキサイド、ジブチルスズジラウレート、ジメチルスズマレート、スズジオクタノエート、スズテトラアセテート、トリイソブチルアルミニウム、テトラブチルチタネート、テトラプロポキシチタネート、二酸化ゲルマニウム、タングステン酸、三酸化アンチモン等である。これらは、水和物でもよい。また、これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0022】

なかでも、本発明の反応を効率的に進行させ、また高分子量ポリエステルアミドを得るために、テトラブチルチタン、酸化カルシウム、酸化亜鉛、ステアリン酸亜鉛、安息香酸亜鉛、二酸化ゲルマニウム、タングステン酸、三酸化アンチモン等が好ましく用いられ、これらの水和物でも構わない。

【0023】

これらの触媒は、エステルモノマー、すなわち脂肪族ジカルボン酸もしくは脂肪族ジカルボン酸エステル（D）または環状エステルモノマー（つまり、酸供給モノマーの合計量）1モルに対して、0.0001～1モル%、特に0.001から0.5モル%の範囲となるような量で用いることが好ましい。2種以上の触媒を用いる場合はその合計モル%が上記範囲に入ることが好ましい。

【0024】

3. 製造方法

この低分子量留出開始工程（1）、すなわち本発明のポリエステルアミド製造方法の第1工程では、100～150℃、という比較的低温で、脂肪族ポリエステル（B）のモノマーの約5モル%以上、より好ましくは約10モル%以上の反応、すなわち（ポリ）エステル化を開始させ、また混合物をほぼ均一な状態にすることが好ましく、このため、100～150℃の温度領域に0.5～12時間

、特に1～6時間、保持する。ほぼ均一な状態とは、エステルモノマーが均一に溶解ないし溶融し、また、脂肪族ポリアミド(C)も少なくとも部分的に溶解ないし溶融またはほぼ均一に膨潤した状態で、目視で透明性が確認される状態である。この工程は、初期の(ポリ)エステル化を開始させ、次工程(2)におけるエステルアミド交換反応を伴う重合工程との競合を抑制することが、最終的に生成するポリエステルアミド共重合体の高分子量化ならびにオリゴマーの低減のために好ましい。100℃以下では(ポリ)エステル化反応の進行が遅く、また、反応混合物がほぼ均一状態になりにくい。150℃を超過すると、エステル化反応で生成する水やアルコールの低分子物の急激な蒸発(突沸)が起ったり、エステルモノマー(特に脂肪族ジオール(E))の留出が一部起り反応混合物の組成が変化したり、エステルアミド交換反応も急激に起り易いために最終的に生成するポリエステルアミド共重合体の高分子量化、高融点化が起りにくい傾向がある。0.5時間未満では反応が十分に進行せず、12時間超過では反応最終的に生成するポリエステルアミド共重合体の高分子量化、高融点化が起りにくい傾向がある。この工程の(ポリ)エステル化反応率とは、脂肪族ジカルボン酸または脂肪族ジカルボン酸エステル(D)と脂肪族ジオール(E)の反応により生成する水またはアルコールなどの低分子量物の量、過剰に用いた脂肪族ジオール(E)の反応により生成する水またはアルコールなどの低分子量成分の量、過剰に用いた脂肪族ジオール(E)の回収量、環状エステルモノマー(F)の残存量の分析から決定される。但し、上記条件が満たされる限り、一定温度である必要はなく、100℃から徐々に昇温して、引き続く、ポリエステル化およびエステルアミド交換反応を伴う重合工程(2)へ連続的に移行することも、工程(1)の後期における(ポリ)エステル化ならびに水またはアルコールを含む低分子量成分の除去の促進のために却って好ましい。

【0025】

本発明のポリエステルアミド共重合体の製造方法の工程(2)は、前記工程(1)で概ねエステル化が10モル%以上進行し、対応する量の水またはアルコールを含む低分子量成分が除去されて、主として脂肪族ポリアミド(C)と、脂肪族ポリエステル(B)のモノマーのポリエステル化物と、残部のモノマーとから

なる混合物を、熔融状態で保持して、エステル―アミド交換反応を起しつつポリマーを均質化する実質的に第1の重合工程で、この段階で少なくとも透明な混合物熔融液状態とすることが好ましい。この工程(2)は、150～300℃、好ましくは150～280℃の温度領域で1～20時間、より好ましくは2～10時間保持するものである。完全なエステル化により生成する水を含む低分子量成分の理論量の15%以上を留出させることが好ましい。ここで、理論量は、全脂肪酸ジカルボン酸または全脂肪酸ジカルボン酸エステル(D)と等モルの脂肪酸ジオール(E)が反応して生成する水またはアルコールに加えて、脂肪酸ジオール(E)を脂肪酸ジカルボン酸または脂肪酸ジカルボン酸エステル(D)に対して過剰(モル)量使用しているので、その過剰量も含めて、理論量とする。または環状エステルモノマー(F)を用いる場合は、全量が反応するとし、この反応において脂肪酸ジカルボン酸または脂肪酸ジカルボン酸エステル(D)と脂肪酸ジオール(E)を併用する場合は、全脂肪酸ジカルボン酸または全脂肪酸ジカルボン酸エステル(D)と等モルの脂肪酸ジオール(E)から生成する水またはアルコール、加えて過剰に用いた脂肪酸ジオール(E)の合計量を理論量とする。

【0026】

引き続き工程(3)は、減圧下で、系に残留する水を含む低分子量成分の留出を完了させ、更に生成したポリエステルアミド共重合体の高分子量化を進めてオリゴマー(分子量1万以下の成分)を低減する工程である。系の圧力は、300Pa以下、特に100Pa以下、に減圧することが好ましく、温度は100～300℃、特に150～280℃、の範囲とし、1～100時間、特に2～80時間、保持することが好ましい。この工程(3)において、100Pa以下に達するまでの減圧を速やかに、より具体的には140分以下、好ましくは120分以下、更に好ましくは60分以下の時間内に達成することが、生成するポリエステルアミド共重合体中のオリゴマーの低減に特に有効である。

【0027】

上記工程(3)で所望の高分子量化およびオリゴマーの低減(このためには、脂肪酸ポリエステル(B)のモノマーとして、脂肪酸ジカルボン酸または脂肪酸ジカルボン酸エステル(D)と脂肪酸ジオール(E)との組合せを用いることが

効果的であることが確認されている) が十分に得られない場合は、一旦工程 (3) を経て得られた固形ポリマーを再度減圧下、その融点～融点+150℃の温度域の溶融状態でのオリゴマー除去および重合工程に付すことが、更なる高分子量化およびオリゴマー低減のために好ましい。この工程の減圧は、300Pa以下、特に100Pa以下、温度は融点～融点+150℃、特に融点～融点+100℃の範囲とし、0.5～200時間、特に1～15時間保持することが好ましい。

【0028】

4. ポリエステルアミド共重合体

上記した本発明の製造方法を経て得られる本発明のポリエステルアミド共重合体は、脂肪族ポリアミド (A) と脂肪族ポリエステル (B) との共重合体からなり、重量平均分子量が4万以上且つ分子量1万以下の成分 (オリゴマー) の量が10重量%以下であることを特徴とするものである。重量平均分子量は、5万以上であることが好ましく、またオリゴマー量は、8重量%以下、更には5重量%以下、特に2重量%以下であることが好ましい。前述の記載から理解されるように、重量平均分子量が4万未満あるいはオリゴマー量が10重量%を超えると、機械的強度、耐熱性を含む物理特性が著しく低下する。

【0029】

また本発明のポリエステルアミド共重合体の改善された分子量分布は、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比で定義される分散係数 (M_w/M_n) が、好ましくは2.5未満であることでも代表される。

【0030】

本発明のポリエステルアミド共重合体の耐熱性は、例えば結晶融点が100℃以上、好ましくは130℃以上、であることで代表される。

【0031】

本発明のポリエステルアミド共重合体の他の優れた好ましい特性には、 T_C2 (DSC測定中、降温下での結晶化温度) が60℃以上、固有粘度 (ウベローデ粘度計を用いヘキサフルオロイソプロパノール溶媒中30℃で測定) が0.9 dl/g以上、特に1.0 dl/g以上、が挙げられる。

【0032】

本発明のポリエステルアミド共重合体は改良された物理特性を有する生分解性プラスチックとして、例えば釣糸、魚網、農業用ネットなどの繊維製品、押出、延伸を経て食品包装材料等として有用な各種フィルム製品に成形利用され得る。

【0033】

【実施例】

以下、実施例、比較例により、更に具体的に本発明を説明する。各例において、得られたポリエステルアミド共重合体については、下記物性の測定を行った。

【0034】

(DSC測定)

メトラ社製DSC-30を用いて測定した。本装置の温度校正は、インジウム、鉛、亜鉛の融点で行った。測定は、試料の約10mgをアルミニウム製パンに入れ、乾燥窒素気流下(10ml/分)、10℃/分の昇温および降温速度で行った。

【0035】

(分子量及び分子量分布測定)

島津製作所(株)のGPCシステム装置を用いた。主要な構成器としては、ポンプはLC-9A、検出器はRID-6A、解析機はCR-4Aである。カラムは、昭和電工(株)製のShodex HFIP-LGとHFIP-806Mを2本用い、40℃のオーブン中で用いた。溶離液は、セントラル硝子(株)製のヘキサフロオロイソプロパノールを蒸留し、それに、関東化学(株)製トリフルオロ酢酸ナトリウム塩を5mMの濃度で溶解したものを、1ml/分の流速で使用した。分子量の決定は、POLYMER LABORATORIES社製の分子量の異なる5種類の標準ポリメタクリル酸メチルを用いて作成した検量線を基にして行った。測定は、試料10mgに前述の溶離液を加え10mlにし、試料が完全に溶解してから、GPC装置に100 μ l注入して行った。

【0036】

分子量及び分子量分布の算出は、得られたGPC曲線に対して、最大分子量成分に基づく曲線の開始点と最小分子量1,000の点を結んだベースラインを基

に行った。

【0037】

(オリゴマー成分率測定)

上記GPCによる分子量及び分子量分布の測定において、分子量10,000以下の成分量の割合を算出し、それをオリゴマー成分率とした。

【0038】

(溶液粘度測定)

ポリマー濃度が1重量%になる様に、溶媒としてセントラル硝子(株)製のヘキサフロオロイソプロパノールをそのままの状態を使用して、試料溶液を調製した。試料溶液をウベローデ型の溶液粘度計に加え、その粘度計を30℃に精密に制御された水浴にセットし、10分間放置後、粘度を測定した。尚、使用した粘度計は、同条件での溶媒のみの落下時間が100秒のものを使用した。

【0039】

(熔融粘度測定)

測定前にポリマーを真空乾燥機で、減圧下、100℃で12時間処理した。そのポリマー約20gを、ノズル径1mm、 $L/D=10$ のキャピラリー(フラット型)を装着し、160~180℃で加熱したキャピラリー式熔融粘度測定装置(東洋精機社製キャピログラフ)のバレルに投入し、予熱5分後、プランジャーの降下速度を種々変更しながら、熔融粘度を測定した。熔融粘度値は、せん断速度が 122 sec^{-1} での値を用いた。

【0040】

(糸物性測定)

<糸の製造>

後記、実施例、比較例で合成したポリマーから、それぞれ下記のようにして糸を製造した。

【0041】

各ポリマーは、紡糸する前に、真空乾燥機で減圧下100℃で12時間処理した。紡糸は、各ポリマー約20gを、ノズル径1mm、 $L/D=10$ のキャピラリー(フラット型)を装着したキャピラリー式熔融粘度測定装置(東洋精機社製

キャピログラフ) のバレルに投入し、予熱 5 分後、プランジャーの降下速度を 5 mm/分 で糸を押出した。バレル、キャピラリーの温度は、糸の様子を見ながら、160℃ から 180℃ の間として、糸の押出を行った。ノズルから押出された糸は、空冷し、ノズルからの吐出速度と同速度で引き取った。

【0042】

押出した糸は、次に熱を掛け延伸した。すなわち、延伸装置が設置されている恒温槽を 80℃ にし、試料長 50 mm にした糸をセットし、変形速度 100%/分 で、長さを 6 倍まで延伸した。所定の倍率まで延伸した糸は、その温度の状態で 1 分間固定した。

【0043】

<測定>

上記で得られた各試料糸について、25℃、50% RH に調整した部屋に置かれた東洋ボールドウィン社製テンシロン UTM-30 を用いて、引張強伸度を測定した。100 mm の糸を装置に装着し、クロスヘッド速度 100 mm/分 で測定した。この測定は 5 本の糸により 5 回行い、その平均値を用いた。

【0044】

【実施例 1】

重合方法-3 (P/M 法) において 1, 4-ブタンジオール/アジピン酸モル比が 3 の脂肪族ポリエステルモノマー混合物を用いて、エステル/アミド比が 30/70 (モル) のポリエステルアミドを、以下の工程により、製造した。

【0045】

第 1 工程: 攪拌機、窒素導入管、反応生成物留出管を装着したガラス製反応装置に、アジピン酸 65.76 g (0.45 モル)、1, 4-ブタンジオール 121.66 g (1.35 モル)、6 ナイロン 118.82 g (1.05 モル)、触媒として、Sb₂O₃、酢酸カルシウム 1 水和物、酢酸マンガン 4 水和物を加え (触媒総量はアジピン酸に対し 0.073 モル%)、窒素を流し、また、攪拌しながら、メタルバスの温度を 100℃ から 150℃ まで 40 分かけて徐々に升温し、150℃ で 1 時間反応を続け、この間に反応混合物は粘性を示しほぼ均一状態になった。冷却した反応生成物留出管中に液体が 3 g 溜まっており、この成分

はほとんど水であり、アジピン酸と 1, 4-ブタンジオールから生成する水理論量に対し約 19%であった（エステル化反応が約 19 モル%進行したことになる）。

【0046】

第2工程：常圧窒素気流中で、メタルバスの温度を 150℃から 240℃まで 4.5 時間かけて段階的に昇温し、240℃に到達した後 1 時間反応を続けた。この間、反応混合物は均一な透明状態であり、反応生成物である水および過剰に用いた原料である。1, 4-ブタンジオールおよびその他の物質からなる透明な液体を留出させ、回収した。第 1 工程から第 2 工程終了後、留出物の回収量は 28.2 g で、理論生成水分量および 1, 4-ブタンジオール過剰量を基準にした回収率は 29%であった。

【0047】

第3工程：引き続き、240℃のままで、攪拌を続けながら、窒素を止め、真空ポンプで反応系を徐々に減圧にした。反応は、容器内の圧力を 30 分掛けて 100 Pa 以下にし、この状態で 21 時間攪拌を続けた。この間、攪拌のトルクが上昇することを確認した。所定時間後、反応系を常圧に戻し、ポリマーを取り出した。全工程を通じて留出、回収した成分の総量は 107.3 g で、理論生成水分量および 1, 4-ブタンジオール過剰量を基準にした回収率は 110%であった。ポリマーは、透明性があり薄い緑色であり、回収率は 85%であった。

【0048】

得られたポリマーについて、上記各物性を測定した結果を、以下の実施例、比較例のポリマーについての結果と併せて、後記表 1 および 2 に記す。

【0049】

【実施例 2】

重合方法-3（P/M法）において 1, 4-ブタンジオール／アジピン酸モル比が 2 の脂肪族ポリエステルモノマー混合物を用いて、エステル／アミド比が 30/70（モル）のポリエステルアミドを製造した。

【0050】

実施例 1 において、アジピン酸 74.53 g（0.51 モル）、1, 4-ブタ

ンジオール91.92 g (1.02モル)、6ナイロン134.66 g (1.19モル) 使用した以外は、実施例1と同様に第1工程、第2工程を行った。触媒総量はアジピン酸に対し0.065モル%である。

【0051】

第1工程の反応の様子は実施例1に比較して僅かに透明な膨潤物が存在するほぼ均一状態であり、この工程終了時点で留出物の回収量は5 gであり、この成分はほとんど水であり、アジピン酸と1,4-ブタンジオールから生成する水理論量に対し約27%であった(エステル化反応が約27モル%進行したことになる)。

【0052】

第2工程の反応の様子は実施例1とほぼ同様であり、第1工程から第2工程終了後の留出物の回収量は26.48 gで、理論生成水分量および1,4-ブタンジオール過剰量を基準にした回収率は41%であった。

【0053】

引き続き、第3工程も、容器内の圧力を45分掛けて100 Pa以下にした以外は、実施例1と同様に行った。工程を通じて留出、回収した成分の総量は164.5 gで、理論生成水分量および1,4-ブタンジオール過剰量を基準にした回収率は111%であった。ポリマーは、透明性があり薄い緑色であり、回収率は89%であった。

【0054】

【実施例3】

重合方法-3 (P/M法)において1,4-ブタンジオール/アジピン酸モル比が5の脂肪族ポリエステルモノマー混合物を用いて、エステル/アミド比が30/70 (モル) のポリエステルアミドを製造した。

【0055】

6ナイロンを100.33 g (0.88モル) 使用した以外は、実施例1と同様に第1工程、第2工程を行った。触媒総量はアジピン酸に対し0.087モル%である。

【0056】

第1工程の反応の様子は実施例1に比較して粘性が小さいほぼ均一状態であり、この工程終了時点で留出物の回収量は2.7 gであり、この成分はほとんど水であり、アジピン酸と1,4-ブタンジオールから生成する水理論量に対し約20%であった（エステル化反応が約20モル%進行したことになる）。

【0057】

第2工程の反応の様子は実施例1とほぼ同様であり、第1工程から第2工程終了後の留出物の回収量は26.5 gで、理論生成水分量および1,4-ブタンジオール過剰量を基準にした回収率は18%であった。

【0058】

引き続き、第3工程も、容器内の圧力を45分掛けて100 Pa以下にした以外は、実施例1と同様に行った。全工程を通じて留出、回収した成分の総量は164.5 gで、理論生成水分量および1,4-ブタンジオール過剰量を基準にした回収率は109%であった。ポリマーは、透明性があり薄い緑色であり、回収率は89%であった。

【0059】

【実施例4】

重合方法-3（P/M法）において1,4-ブタンジオール／アジピン酸モル比が1.2の脂肪族ポリエステルモノマー混合物を用いて、エステル／アミド比が50／50（モル）のポリエステルアミドを製造した。

【0060】

実施例1において、アジピン酸137.51 g（0.94モル）、1,4-ブタンジオール101.76 g（1.13モル）、6ナイロンを106.48 g（0.94モル）使用した以外は、同様に第1工程、第2工程を行った。触媒総量はアジピン酸に対し0.035モル%である。

【0061】

第1工程の反応の様子は実施例1とほぼ均一状態であり、この工程終了時点で留出物の回収量は6 gであり、この成分はほとんど水であり、アジピン酸と1,4-ブタンジオールから生成する水理論量に対し約18%であった（エステル化反応が約18モル%進行したことになる）。

【0062】

第2工程の反応の様子は実施例1とほぼ同様であり、第1工程から第2工程終了後の留出物の回収量は37.6gで、理論生成水分量および1,4-ブタンジオール過剰量を基準にした回収率は74%であった。

【0063】

引き続き、第3工程も、容器内の圧力を15分掛けて100Pa以下にした以外は、実施例1と同様に行った。全工程を通じて留出、回収した成分の総量は52.8gで、理論生成水分量および1,4-ブタンジオール過剰量を基準にした回収率は104%であった。ポリマーは、透明性があり薄い緑色であり、回収率は78%であった。

【0064】

【比較例1】

第3工程において、容器内の圧力を150分掛けて100Pa以下にした以外は、実施例1と同様にしてポリマーを製造した。

【0065】

第1工程から第2工程終了後の留出物は23.8gで、理論生成水分量および1,4-ブタンジオール過剰量を基準にした回収率は25%であった。

【0066】

全工程を通じて留出、回収した成分の総量は133.7gで、理論生成水分量および1,4-ブタンジオール過剰量を基準にした回収率は137%であった。ポリマーは、透明性があり薄い緑色であり、回収率は、93%であった。

【0067】

【比較例2】

重合方法-1 (M/M法) により、エステル/アミド比が30/70 (モル/モル) の組成のポリマーを製造した。

【0068】

攪拌機、窒素導入管、反応生成物留出管を装着したガラス製反応装置に、アジピン酸58.38g (0.40モル)、1,4-ブタンジオール72.0g (0.80モル)、6-アミノ-n-カプロン酸122.26g (0.93モル)、

触媒として、 Sb_2O_3 、酢酸カルシウム 1 水和物、酢酸マンガン 4 水和物を加え、窒素を流し、また、攪拌しながら、 100°C から徐々に温度を上げた。常圧窒素気流中で行う重合は、メタルバスの温度を 100°C から 220°C まで 4.5 時間かけて徐々に昇温し反応を続けた。この間、 150°C 付近でアジピン酸と 1, 4-ブタンジオールの反応生成物である水滴がフラスコの内壁に付着するのが見られた。その後、反応生成物である水および過剰に用いた原料である 1, 4-ブタンジオールおよびその他の物質からなる透明な液体を留出させ、回収した。

【0069】

引き続き、 220°C のままで、攪拌を続けながら、窒素を止め、真空ポンプで反応系を徐々に減圧にした。初め、透明な液体が勢い良く留出し、留出が少なくなってから減圧度を高め、60 分後には圧力 100 Pa 以下になり、この状態で 12 時間攪拌を続けた。この間、攪拌のトルクが上昇することを確認した。所定時間後、反応系を常圧に戻し、ポリマーを取り出した。全工程を通じて留出、回収した成分の総量は 92.3 g で、理論生成水分量及び 1, 4-ブタンジオール過剰量を基準にした回収率は 109% であった。ポリマーは、透明性があり薄い緑色であり、回収率は、 90% であった。

【0070】

【比較例 3】

重合方法-2 (P/P 法) により、エステル/アミド比が $50/50$ (モル/モル) の組成のポリマーを製造した。

【0071】

攪拌機、窒素導入管、反応生成物留出管を装着したガラス製反応装置に、ポリカプロラクトン (商品名「TOME」グレード「P-787」; UCC 製) 10 g と 6-ナイロン (商品名「AMILAN」グレード「CM1041-LO」; 東レ (株) 製) 10 g と触媒として無水酢酸亜鉛 (関東化学 (株) 製) 0.1 g を投入し、窒素気流 (500 ml/分) 下、 300°C のメタルバス中で熔融攪拌しながら 150 分反応させた。その後、熔融反応物を窒素気流中で放冷し、ポリマーを得た。

【0072】

【実施例 5】

比較例 1 で合成したポリマーを、真空乾燥機に入れ、装置内温度 1 5 0 ℃、1 0 0 P a 以下で 4 日間処理した。ポリマーは、一部溶融した状態になり、茶色に変化した。得られたポリマーの各物性を表- 2 に示す。

【 0 0 7 3 】**【実施例 6】**

比較例 1 で合成したポリマーを、攪拌機、窒素導入管、反応生成物留出管を装着したガラス製反応装置に入れ、真空ポンプにより、装置内を 1 0 0 P a 以下に保持しながら、徐々に昇温し、ポリマーが溶融し始めたら攪拌しながら、2 4 0 ℃で 3 時間反応した。この間、攪拌機のトルクは急激に上昇し、留出液を微量確認した。所定時間後、生成ポリマーを取り出した。ポリマーは、薄茶色に変化した。得られたポリマーの各物性を表- 2 に示す。

【 0 0 7 4 】

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
重合方法		3(P/M)	3(P/M)	3(P/M)	3(P/M)	3(P/M)	1(M/M)	2(P/P)
エステル/アミドモル比	mol/mol	30/70	30/70	30/70	50/50	30/70	30/70	50/50
シオール/ジカルボン酸モル比	mol/mol	3.0	2.0	5.0	1.2	3.0	2.0	
第1工程								
温度	°C	100~150	100~150	100~150	100~150	100~150	100~220	300
時間	h	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	4.5	2.5
エステル化反応率	モル%	19	27	20	18	19	—	—
第2工程								
温度	°C	150~240	150~240	150~240	150~240	150~240		
時間	h	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5		
留出分回収率	%	29	41	18	74	29	—	
第3工程								
温度	°C	240	240	240	240	240	220	
100Pa以下までの時間	min	30	15	45	15	150	60	
減圧度	Pa	100以下	100以下	100以下	100以下	100以下	100以下	
時間	h	21	21	21	21	21	12	
全留出分回収率	%	110	111	109	104	137	109	
ポリマー回収率	%	85	89	89	78	93	90	—
ポリマー状態		薄緑色	薄緑色	薄緑色	薄緑色	薄緑色	薄黄色	薄黄色
ポリマー物性								
Tm	°C	146	156	136	150	135	122	184
Tc2	°C	91	102	97	98	82	80	150
固有粘度	dl/g	1.20	1.17	1.00	1.20	0.88	0.76	0.67
分子量								
Mn		58,000	51,000	55,000	53,700	25,600	19,600	13,000
Mw		103,000	94,400	93,000	97,400	63,300	59,300	36,700
Mw/Mn		1.8	1.9	1.7	1.8	2.5	3.0	2.8
オリゴマー分量	%	0.7	1.7	1.7	2.5	11.5	13.2	20.3
糸物性								
紡糸温度	°C	180	170	160	160	160	160	紡糸不可
糸径	μm	162	159	170	260	250	278	
最大点応力	MPa	481	359	320	225	175	162	
最大点伸度	%	77	98	113	151	77	80	

【0075】

【表 2】

		比較例 1	実施例 5	実施例 6
後処理				
減圧度	Pa		100以下	100以下
温度	°C		150	240
時間	h		96	3
ポリマー物性				
Tm	°C	135	122	115
Tc2	°C	82	76	95
固有粘度	dl/g	0.92	1.17	2.31
分子量				
Mn		25,600	26,500	29,300
Mw		63,300	139,000	193,800
Mw/Mn		2.5	5.3	6.6
オリゴマー分量	%	11.5	6.9	8.1
糸物性				
紡糸温度	°C	160	160	160
糸径	μm	250	300	330
最大点応力	MPa	175	228	327
最大点伸度	%	77	84	46

【0076】

【発明の効果】

上述したように、本発明によれば、生分解性に優れ、且つ高強度・高耐熱性で代表される物理特性に優れるとともに、成形性にも優れ、釣糸、魚網および農業用ネットをはじめとする繊維製品、ならびに食品をはじめとする各種内容物の包装材料として優れた適性を示すポリエステルアミド共重合体ならびにその製造方法が提供される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 生分解性に優れ、且つ高強度・高耐熱性で代表される物理特性に優れるとともに、成形性にも優れるポリエステルアミド共重合体を与える。

【解決手段】 脂肪族ポリアミド (A) と脂肪族ポリエステル (B) との共重合体からなり、重量平均分子量が4万以上且つ分子量1万以下の成分量が10重量%以下であるポリエステルアミド共重合体を、厳密に管理した (1) 100～150℃での水を含む低分子量成分留出開始および初期 (ポリ) エステル化工程、 (2) 150～300℃での重合および均一溶融化工程、および (3) 減圧下でのオリゴマー除去および重合工程、を有する製造方法により製造する。

【選択図】 なし

特願 2002-381217

出願人履歴情報

識別番号

[000001100]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号

氏 名

呉羽化学工業株式会社